

PCT



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類 5 C07D 263/14, A01N 43/76</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO 93/22297 (43) 国際公開日 1993年11月11日 (11.11.1993)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 POT/JP92/00559 (22) 国際出願日 1992年4月28日(28. 04. 92) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 八洲化学工業株式会社 (YASHIMA CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋本町一丁目9番4号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 鈴木純二 (SUZUKI, Junji) [JP/JP] 〒382 長野県須坂市高梨字割目26202 サンビレッジ栗の木D-201号 Nagano, (JP) 菊地靖夫 (KIKUCHI, Yasuo) [JP/JP] 〒381 長野県長野市大字富竹108106 Nagano, (JP) 戸田和哉 (TODA, Kasuya) [JP/JP] 〒381 長野県長野市吉田109037 Nagano, (JP) 伊藤英明 (ITO, Yoshiaki) [JP/JP] 〒381 長野県長野市柳原171501 Nagano, (JP) 石田達也 (ISHIDA, Tatsuya) [JP/JP] 〒381 長野県長野市大字富竹109506 Nagano, (JP) 池田辰文 (IKEDA, Tatsufumi) [JP/JP] 〒381 長野県長野市吉田105019 Nagano, (JP) 月館洋吉 (TSUKIDATE, Yokichi) [JP/JP] 〒381 長野県長野市大字北瀬28606 Nagano, (JP)</p> | | <p>(74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 BE (欧州特許), BR, CH (欧州特許), DE (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, NL (欧州特許), UA, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54) Title : 2-(2,6-DIFLUOROPHENYL)-4-(2-ETHOXY-4-TERT-BUTYLPHENYL)-2-OXAZOLINE (54) 発明の名称 2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)-2-オキサゾリン (57) Abstract 2-(2,6-Difluorophenyl)-4-(2-ethoxy-4-tert-butylphenyl)-2-oxazoline which is useful as an acaricide.</p> | | |

(57) 要約

2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)-2-オキサゾリン。この化合物は殺ダニ剤として有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

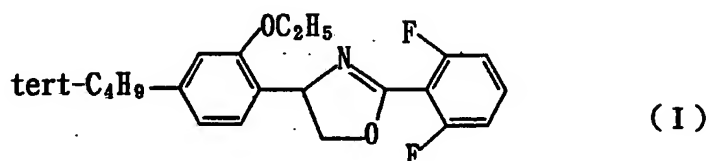
| | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|-----------|
| AT | オーストリア | FR | フランス | MW | マラウイ |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | NL | オランダ |
| BB | バルバドス | GB | イギリス | NO | ノルウェー |
| BE | ベルギー | GN | ギニア | NZ | ニュージーランド |
| BF | ブルキナファソ | GR | ギリシャ | PL | ポーランド |
| BG | ブルガリア | HU | ハンガリー | PT | ポルトガル |
| BJ | ベナン | IE | アイルランド | RO | ルーマニア |
| BR | ブラジル | IT | イタリア | RU | ロシア連邦 |
| CA | カナダ | JP | 日本 | SD | スーダン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン |
| CG | コンゴ | KR | 大韓民国 | SK | スロヴァキア共和国 |
| CH | スイス | KZ | カザフスタン | SN | セネガル |
| CI | コート・ジボアール | LI | リヒテンシュタイン | SU | ソヴィエト連邦 |
| CM | カメルーン | LK | スリランカ | TD | チャード |
| CS | チェコスロヴァキア | LU | ルクセンブルグ | TG | トゴ |
| CZ | チェッコ共和国 | MC | モナコ | UA | ウクライナ |
| DE | ドイツ | MG | マダガスカル | US | 米国 |
| DK | デンマーク | ML | マリ | VN | ヴェトナム |
| FI | フィンランド | MN | モンゴル | | |
| ES | スペイン | MR | モーリタニア | | |

明 細 書

2- (2, 6-ジフルオロフェニル) - 4- (2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル) - 2-オキサゾリン

技術分野

本発明は或る種のオキサゾリン誘導体に関し、さらに詳しくは、下記式 (I)



で示される 2- (2, 6-ジフルオロフェニル) - 4- (2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル) - 2-オキサゾリン及びそれを含有する殺ダニ剤に関する。

背景技術

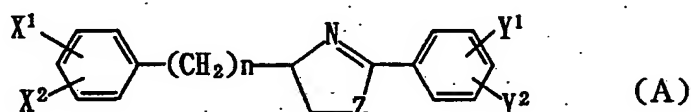
従来から、2, 4-ジフェニル-2-オキサゾリン化合物に関していくつかの報告がなされている。例えば、Tetrahedron Letters, 22 (45), 4471-4474 (1981); Chemical Abstracts, 98, 160087k (1983); 及び J. Org. Chem., 52, 2523-2530 (1987) 等参照。

また、公表特許公報昭57-501962号公報 (= PCT国際出願公開WO82/02046) には、医薬品の有効成分の製造のための中間体として及び/又はそれ自体例えば糖尿病薬としての生物学的作用を有する化合物として有用な、 Δ^2 -N-ヘテロ環式化合物、例えば、2, 4-ジフェニル-2-オキサ-又は-チア-ゾリン誘導体及び2-フェニル-4-ベンジル-2-オキサ-又は-チア-ゾリン誘導体が開示さ

れている。

しかしながら、以上に掲げた文献には、そこに記載された化合物が農園芸作物に有害な病害虫、例えば昆虫、ダニ類等に対する活性については全く言及されていない。

一方、本発明者らは、先に、下記一般式 (A)



式中、

X¹及びX²は同一もしくは相異なり、各々、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基又はトリフルオロメトキシ基を表わし；

Y¹及びY²は同一もしくは相異なり、各々、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル基を表わし；

Zは酸素又は硫黄原子を表わし；

nは0又は1である；

ただし、

(1) Y¹及びY²は同時に水素原子ではなく、

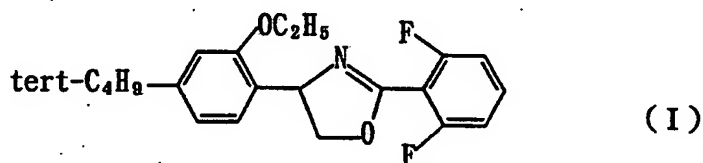
(2) nが0であり且つX¹及びX²が共に水素原子であるか、又はnが1であり且つX¹及びX²が同一もしくは相異なり、各々水素原子、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子である場合、Y¹及びY²は同一もしくは相異なり、各々低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、シアノ基、ヨウ素原子又はトリフ

ルオロメチル基を表わし、そして

(3) X^1 又は X^2 及び Y^1 又は Y^2 はベンゼン核の2-又は6-位における炭素数4~6のアルキル基を表わすことはできない、

で示される一連の2,4-ジフェニル-2-オキサ-又は-チア-ゾリン誘導体が有用植物に寄生する害虫に対し優れた殺虫、殺ダニ活性を有することを発見し提案した(日本公開特許公報平2-85268号公報=米国特許第4,977,171号明細書及びヨーロッパ特許公開第345775A1号明細書参照)。

上記一般式(A)の化合物は、比較的少量の投与量で植物に有害な昆虫類やダニ類に対して高い活性を示すが、本発明者らは、上記一般式(A)の化合物の殺虫、殺ダニ活性についてさらに検討を重ねた結果、今回、上記一般式(A)に包含されるが上記公開公報には具体的には開示されていない下記式(I)



で示される2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)-2-オキサゾリンが、特異的に高い殺ダニ活性を示し、殊に現在防除が困難であるとされている抵抗性のミカンハダニや抵抗性のカンザワハダニに対しても優れた殺ダニ活性を有することが判明し、本発明を完成するに至った。

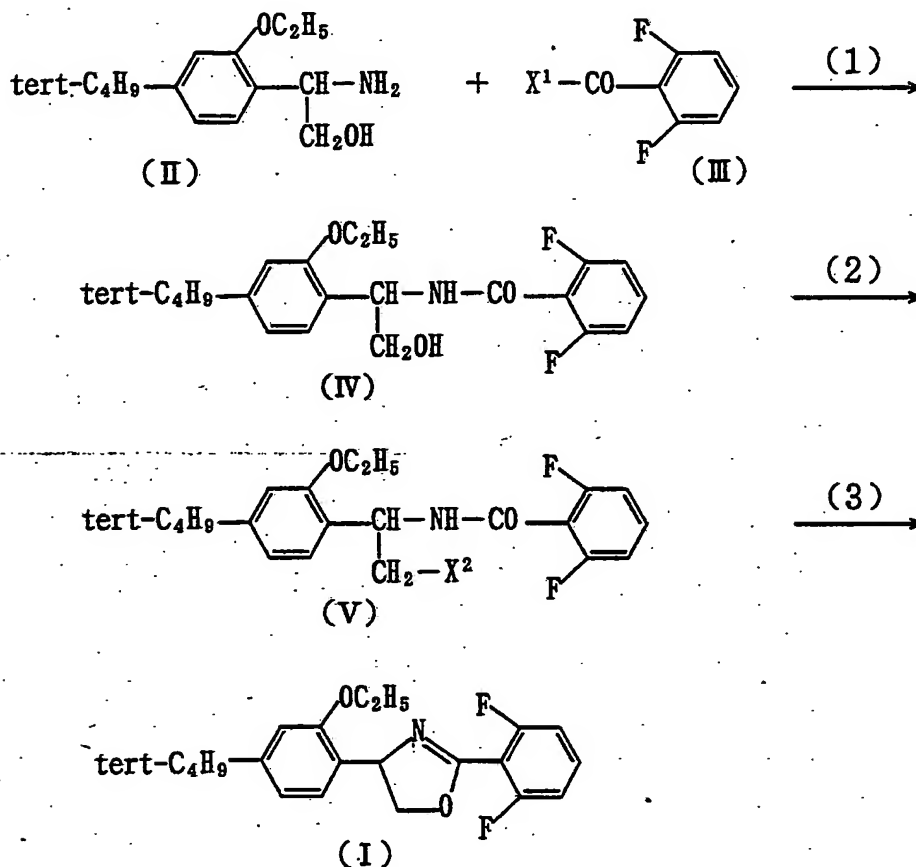
発明の開示

本発明により提供される上記式(I)の化合物は、格別顕著な殺ダニ活性を有しており、低薬量で有害ダニ類の防除が可能であり、しかも温

血動物に対する安全性も極めて高く、殺ダニ剤の有効成分として有用である。

本発明の式 (I) の化合物は、例えば、下記反応式 A に従って製造することができる。

反 応 式 A



上記式中、

X^1 及び X^2 はそれぞれハロゲン原子を表わす。

上記反応式 A において、第 1 段階の式 (II) の 2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル) エタノールと式 (III) の 2,6-ジフルオロ安息香酸ハライドとの反応は、通常、適当な溶媒中で塩基の存在下に実施することができる。ここで、溶媒としては、例えば、

ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類などを用いることができ、また、塩基としては、例えば、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、4-N,N-ジメチルアミノピリジン等の3級有機塩基が有利に使用される。

式(II)の2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)エタノールに対する式(III)の2,6-ジフルオロ安息香酸ハライドの反応割合は厳密に制限されないが、通常、式(II)の化合物1モルあたり式(III)の化合物を0.8~1.2モルの割合で用いるのが好都合である。

また、上記の反応は一般に約0℃~約50℃間の温度で行なうことができ、上記条件下に反応は大体1~6時間程度で終らせることができる。

上記反応で得られる式(IV)のN-(2,6-ジフルオロベンゾイル)-2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)エタノールは、次いで、溶媒なしで又は適当な溶媒中で、ハロゲン化剤で処理することにより、式(V)のN-(2,6-ジフルオロベンゾイル)-2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)-1-ハロゲン化エタンに変えられる。ここで使用しうる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類などが挙げられ、また、ハロゲン化剤としては、例えば、塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン等を用いることができる。

上記ハロゲン化剤の使用量も厳密には制限されないが、通常、式(IV)の化合物1モルに対して1~5モル、好ましくは1.5~2.5モルの範

圈内で使用するのが好適である。

反応温度は、溶媒の使用の有無、溶媒の種類、ハロゲン化剤の種類等により異なるが、反応は、一般には約0℃ないし溶媒の還流温度の範囲内の温度で1～4時間程度行なうことが望ましい。

このようにして得られる式(V)のN-(2,6-ジフルオロベンゾイル)-2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)-1-ハロゲン化エタンは、さらに適当な溶媒中で塩基で処理して閉環させることによって式(I)の本発明化合物に導くことができる。ここで使用する溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、また、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の無機塩基を好適に用いることができる。

上記の塩基の使用量は厳密に制限されないが、一般には式(V)の化合物1モルあたり1～5モル、好ましくは2～4モルの割合で 사용할ことができる。反応温度は通常約0℃ないし溶媒の沸点間の温度とすることができ、該温度で反応は0.5～3時間程度で終らせることができる。

以上述べた反応で得られる本発明の式(I)の化合物は、それ自体既知の方法、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶などの手段により単離、精製することができる。カラムクロマトグラフィー及び再結晶のための溶媒としては、例えば、ベンゼン、クロロホルム、n-ヘキサン、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテルなど、またはこれらの混合物を用いることができる。

本発明により提供される式(I)の化合物は、後記試験例に示すとお

り、極めて強力な殺ダニ活性を有しており、殊に、現在農園芸上問題となっている例えば、ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、ニセナミハダニ (*Tetranychus cinnabarinus*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*) 等のハダニ類に対して卓越した防除効果を発揮する。

しかも、本発明の化合物は、野菜、果樹等の有用作物に対する薬害が極めて少なく、温血動物に対する毒性も低い。

従って、本発明の化合物は殺ダニ剤（又は殺ダニ性組成物）の有効成分として有利に使用することができる。

本発明の化合物を殺ダニ剤の有効成分として実際の使用に供する場合、式 (I) の化合物をそのまま用いてもよいが、通常は適当な無毒性の補助剤と共に種々の形態に製剤化することができる。

製剤化に用いる補助剤としては、担体、乳化剤、分散剤、安定剤等が挙げられ、必要により適宜添加すれば良い。

担体としては、固体担体と液体担体とが包含され、固体担体としては、例えば珪藻土、タルク、クレー、アルミナ、カオリン、モンモリナイト、ケイ酸、ホワイต์カーボン等の鉱物性粉末；澱粉、大豆粉、小麦粉、魚粉等の動植物性粉末等が挙げられ、液体担体としては、水；メチルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ケロシン、灯油、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ク

ロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミド等の酸アミド類；酢酸エチルエステル等のエステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド等の含硫化合物類などが挙げられる。

5 乳化剤としては、例えば非イオン型のポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、陰イオン型のアルキルアリル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルアリル硫酸エステル塩、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

10 分散剤としては、例えばエチレングリコール、グリセリン、リグニンスルホン酸塩、メチルセルロース、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

15 安定剤としては、例えばリン酸エステル類、エピクロルヒドリン、フェニルグリシジルエーテル、グリコール類、非イオン界面活性剤、芳香族ジアミン類等が挙げられる。

20 さらに本発明の化合物を含む製剤には、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、誘引剤、植物生長調節剤等と混用又は併用することができ、それによって一層の優れた効果を示すこともある。

そのような殺虫又は殺ダニ剤としては、例えば、F e n i t r o t h i o n (O, O-ジメチルO-4-ニトロ-m-トリルホスホロチオエート)、D i a z i n o n (O, O-ジエチルO-2-イソプロピル-

6-メチルピリミジン-4-イルホスホロチオエート)、Chlorpyrifos-methyl (O,O-ジメチルO-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート)、Acephate (O,S-ジメチルアセチルホスホロアミドチオエート)等の有機リン酸エステル系化合物; Carbaryl (1-ナフチルメチルカーバメート)、Carbofuran (2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルメチルカーバメート)、Methomyl (S-メチルN-(メチルカルバモイルオキシ)チオアセトイミデート)等のカーバメイト系化合物; Dicofol (2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール)等の有機塩素系化合物; Fenbutatin oxide (ヘキサキス(β , β -ジメチルフェネチル)ジスタンノキサン)のような有機金属系化合物; Fenvalerate ((RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル(RS)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート)、Permethrin (3-フェノキシベンジル(IRS)-シス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート)等のピレスロイド系化合物; Diflubenzuron (1-(4-クロロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア)、Chlorfluazuron (1-(3,5-ジクロロ-4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)フェニル)-3-2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア)等のベンゾイルウレア系化合物; Buprofezin (2-t-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル)-3,4,5,6-テトラヒドロ-2H-1,3,5-チアジアジン-4-オン)、Hexythiazox (トラン

ス-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-
2-オキソチアゾリジノン-3-カルボキサミド)等の化合物が挙げら
れる。

殺菌剤としては、例えば I p r o b e n f o s (S-ベンジルO,O-
-ジイソプロピルホスホロチオエート)、E d i f e n p h o s (O-
エチルS,S-ジフェニルホスホロジチオエート)等の有機リン系化合
物; P h t h a l i d e (4,5,6,7-テトラクロロフタリド)等の
有機塩素系化合物; Z i n e b (ジンクエチレンビス(ジチオカーバメ
-ート))の重合物、P o l y c a r b a m a t e (ジジンクビス(ジメ
チルジチオカーバメート)等のジチオカーバメート系化合物; C a p t
a n (3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N-(トリクロロメタンスル
フェニル)フタルイミド)、C a p t a f o l (3a,4,7,7a-テ
トラヒドロ-N-(1,1,2,2-テトラクロロエタンスルフェニル)
フタルイミド)等のN-ハロゲノチオアルキル系化合物; G l y c o p
h e n e (3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2,
4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド)、V i n c l o z
o l i n ((RS)-3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル
-5-ビニル-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン)、P r o c y
m i d o x (N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシク
ロプロパン-1,2-ジカルボキシミド)等のジカルボキシミド系化合
物; B e n o m y l (メチル1-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダ
ゾール-2-イルカーバメート等のベンズイミダゾール系化合物; B a
y c o r (1-(ビフェニル-4-イルオキシ)-3,3-ジメチル-
1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタン-2-オール)

、Triflumizole (1-(N-(4-クロロ-2-トリフル
オロメチルフェニル)-2-プロポキシアセトイミドイル)イミダゾー
ル)等のアゾール系化合物; Mepronil (3-イソプロポキシ
O-トルアニリド)、Fulutolanil (α, α, α -トリフル
オロ-3-イソプロポキシ-O-トリアニリド)等のベンズアニリド系
化合物が挙げられる。

誘引剤としては、例えば、安息香酸、4-アリル-2-メトキシフェ
ノール、4-(p-アセトキシフェニル)-2-ブタノン等の化合物が
挙げられる。

以上に記述した配合成分を用いて本発明の式(I)の化合物はそれ自
体既知の製剤化方法に従い、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、フロアブル剤
等の剤型に製剤化することができる。

これらの製剤中における式(I)の活性化合物の配合割合は、化合物
の種類や剤型等に応じ広範囲にわたって変えることができるが、一般的
には該化合物を0.01~80重量%の範囲内で含有するのが適当であ
り、更に好ましくは、個々の剤型に応じて、例えば液剤、乳剤及び水和
剤の場合には、式(I)の化合物を0.01~50重量%、更に好まし
くは、0.1~20重量%の濃度で含ませることができ、また、粉剤及
び粒剤の場合には、式(I)の化合物を0.01~2.0重量%、更に好
ましくは0.1~10重量%の濃度で含ませることができる。

本発明による式(I)の化合物を含む製剤は、農園芸作物に有害なダ
ニの成虫、幼虫又は卵に直接、または該成虫、幼虫又は卵が生息してい
る場所に施用することにより有害ダニ類を防除するために使用すること
ができる。この際の式(I)の化合物の投薬量は活性化合物の種類、剤

型、害虫の発生状況等によって適当に変更することができるが、一般には、10アール当り0.01g~100g、好ましくは0.1~100gの範囲内とすることができ、より具体的には、例えば前述した乳剤、液剤及び水和剤の場合には、通常それらを式(I)の化合物の濃度で一般に0.001~10,000ppm、好ましくは0.01~1,000ppmの濃度5に希釈し、10アール当り100~1,000ℓの割合で散布することができ、また、粉剤及び粒剤の場合には、通常それらを10アール当り0.2~4Kgの割合で散布するのが適当である。

実施例

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)エタノール23.6g(0.10モル)トリエチルアミン12.2g(0.12モル)及びテトラヒドロフラン200mlの混合物を冷却攪拌し、これ15に2,6-ジフルオロ安息香酸クロライド17.7g(0.10モル)を滴下した後、室温で5時間攪拌した。この反応液を濾過し、ろ液を減圧濃縮してN-(2,6-ジフルオロベンゾイル)-2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)エタノール32.5gを得た。

このN-(2,6-ジフルオロベンゾイル)-2-アミノ-2-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)エタノール5.21g(13.8ミリモル)と、塩化チオニル3.94g(33.12ミリモル)及びベンゼン50mlの混合物を攪拌下、油浴上で2時間還流した。反応液を室温に戻した後、減圧濃縮し、濃縮物に酢酸エチル100mlを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸

ナトリウム上で乾燥した後減圧濃縮した。この濃縮物にメタノール50 ml、20%水酸化ナトリウム水溶液10 mlを順次加え、70℃で30分攪拌した。この反応液を減圧濃縮し、濃縮物にベンゼン100 mlを加え、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。

この乾燥液を減圧濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相はヘキサン：酢酸エチル=7：3）で精製した。この精製物をヘキサン50 mlに加温溶解後、室温で一夜放置した。晶析した結晶を濾集して、2-（2,6-ジフルオロフェニル）-4-（2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル）-2-オキサゾリン3.60 g（無色結晶、融点101.0~102.0℃、収率62.5%）を得た。

核磁気共鳴スペクトル（溶媒CDCl₃）

δ_{TMS} ppm

| | | |
|-------------|---|----|
| 1.30 (s) | | 9H |
| 1.37 (t) | $J = 7.2 \text{ Hz}$ | 3H |
| 4.01 (q) | $J = 7.2 \text{ Hz}$ | 2H |
| 4.11 (t) | $J = 8.0 \text{ Hz}$ | 1H |
| 4.78 (dd) | $J_1 = 9.6 \text{ Hz}$ 、 $J_2 = 8.0 \text{ Hz}$ | 1H |
| 5.58 (dd) | $J_1 = 9.8 \text{ Hz}$ 、 $J_2 = 8.5 \text{ Hz}$ | 1H |
| 6.6~7.6 (m) | | 6H |

赤外線吸収スペクトル（KBr板）： $\nu_{max} \text{ cm}^{-1}$

2850~2960（C-H）、1660（C=N）

製剤例1（乳剤）

本発明の化合物10部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル12部及びキシロール78部を均一に混合して乳剤を得る。

製剤例 2 (水和剤)

本発明の化合物 10 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3 部、クレー 30 部及び珪藻土 52 部を均一に混合粉碎して水和剤を得る。

製剤例 3 (フロアブル剤)

ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート塩 5 部、スメクタイト系鉱物質 3 部及び水 62 部を均一に溶解し、ついで本発明の化合物 10 部を加えよく攪拌した後、サンドミルにて湿式粉碎し、その後 1% ザンサンガム水溶液 20 部を加えよく攪拌してフロアブル剤を得る。

試験例 1 : ミカンハダニの殺卵試験

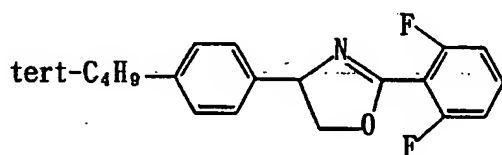
アイスクリーム容器 (径 9 cm) に水を入れ、蓋の一部に穴を開けそこへ一部に短冊状の切り込みを入れた濾紙を差し込み、濾紙全体が吸水して湿った状態とし、その上にモモ葉をのせた。葉に各種殺ダニ剤に抵抗性を有するミカンハダニ雌成虫 20 頭ずつを接種して 24 時間産卵させた後、雌成虫を除去した。所定濃度の薬剤 (製剤例 1 に準じて製剤した乳剤を水で希釈) を散布して恒温室 (25℃) に静置し、8 日後に孵化幼虫数を顕微鏡下で調査し、殺卵率を求めた。試験は 1 区 3 連制で行った。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表

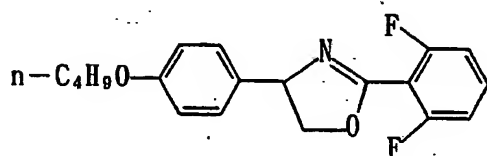
| 供試化合物 | 殺 卵 率 (%) * | | | |
|---------------------|--------------|--------|--------|---------|
| | 2.0ppm | 1.0ppm | 0.5ppm | 0.25ppm |
| 本発明化合物 | 100% | 100% | 95% | 85% |
| 化合物 1 ^{a)} | 10% | 0% | 0% | 0% |
| 化合物 2 ^{b)} | 10% | 0% | 0% | 0% |
| 化合物 3 ^{c)} | 0% | 0% | 0% | 0% |

$$* : \text{殺卵率}(\%) = \frac{(\text{産下卵数} - \text{孵化幼虫数})}{\text{産下卵数}} \times 100$$

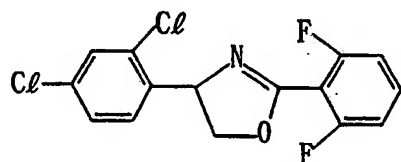
10 a) 化合物 1 (特開平 2-85268 号公報における化合物番号 44)



b) 化合物 2 (特開平 2-85268 号公報における化合物番号 64)



c) 化合物 3 (特開平 2-85268 号公報における化合物番号 76)



試験例 2 : カンザワハダニの殺卵試験

アイスクリーム容器 (径 9 cm) に水を入れ、蓋の一部に穴を開けそこへ一部に短冊状の切り込みを入れた濾紙を差し込み、濾紙全体が吸水

して湿った状態とし、その上にインゲン葉をのせた。葉に各種殺ダニ剤に抵抗性を有するカンザワハダニ雌成虫20頭ずつを接種して24時間産卵させた後、雌成虫を除去した。所定濃度の薬剤（製剤例3に準じて製剤したフロアブル剤を水で希釈）を散布して恒温室（25℃）に静置し、8日後に孵化幼虫数を顕微鏡下で調査し、殺卵率を求めた。試験は1区3連制で行った。その結果を第2表に示す。

第 2 表

| 供試化合物 | 殺 卵 率 (%) * | | | |
|---------------------|--------------|--------|---------|----------|
| | 1.0ppm | 0.5ppm | 0.25ppm | 0.125ppm |
| 本発明化合物 | 100% | 100% | 90% | 80% |
| 化合物 1 ^{a)} | 10% | 0% | 0% | 0% |
| 化合物 2 ^{b)} | 5% | 0% | 0% | 0% |
| 化合物 3 ^{c)} | 0% | 0% | 0% | 0% |

$$* : \text{殺卵率}(\%) = \frac{(\text{産下卵数} - \text{孵化幼虫数})}{\text{産下卵数}} \times 100$$

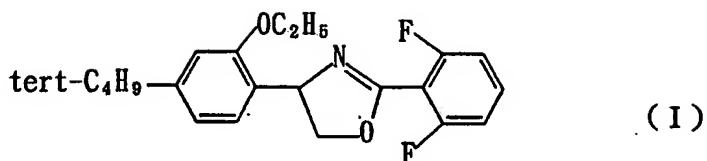
a)～c) : 第1表と同じ

産業上の利用可能性

以上述べたとおり、本発明により提供される2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)-2-オキサゾリンは、極めて極力な殺ダニ活性を有しており、温血動物に対する毒性が少なく有用作物に対して薬害を生ずることがなく、殺ダニ剤として有用である。

請求の範囲

1. 式 (I)



で示される 2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4-(2-エトキシ-4-tert-ブチルフェニル)-2-オキサゾリン。

2. 請求の範囲第1項記載の式 (I) の化合物を有効成分として含有する殺ダニ剤。

3. 請求の範囲第1項記載の式 (I) の化合物の有効量と適当な製剤用補助剤からなる殺ダニ性組成物。

4. 請求の範囲第1項記載の式 (I) の化合物の有効量をダニ又はその生息場所に施用することを特徴とする殺ダニ方法。

5. 請求の範囲第1項記載の式 (I) の化合物のダニの防除における使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00559

| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ C07D263/14, A01N43/76 | | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------------------|---|--|---|---------------------------------|--|-----|---|--|-----|
| II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">IPC</td> <td style="padding: 5px;">C07D263/08-263/14, A01N43/76</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div> | | | Classification System | Classification Symbols | IPC | C07D263/08-263/14, A01N43/76 | | | | | |
| Classification System | Classification Symbols | | | | | | | | | | |
| IPC | C07D263/08-263/14, A01N43/76 | | | | | | | | | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;">Category ⁹</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 15%; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 3-232867 (Yashima Kagaku Kogyo K.K.), October 16, 1991 (16. 10. 91), & EP, A, 432,661</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 2-85268 (Yashima Kagaku Kogyo K.K.), March 26, 1990 (26. 03. 90), & EP, A, 345,775 & US, A, 4,977,171</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-5</td> </tr> </table> | | | Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | X | JP, A, 3-232867 (Yashima Kagaku Kogyo K.K.), October 16, 1991 (16. 10. 91), & EP, A, 432,661 | 1-5 | A | JP, A, 2-85268 (Yashima Kagaku Kogyo K.K.), March 26, 1990 (26. 03. 90), & EP, A, 345,775 & US, A, 4,977,171 | 1-5 |
| Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | | | | | | | | | |
| X | JP, A, 3-232867 (Yashima Kagaku Kogyo K.K.), October 16, 1991 (16. 10. 91), & EP, A, 432,661 | 1-5 | | | | | | | | | |
| A | JP, A, 2-85268 (Yashima Kagaku Kogyo K.K.), March 26, 1990 (26. 03. 90), & EP, A, 345,775 & US, A, 4,977,171 | 1-5 | | | | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | | | | | | | | | | |
| IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search July 27, 1992 (27. 07. 92) </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report August 25, 1992 (25. 08. 92) </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> International Searching Authority Japanese Patent Office </td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table> | | | Date of the Actual Completion of the International Search July 27, 1992 (27. 07. 92) | Date of Mailing of this International Search Report August 25, 1992 (25. 08. 92) | International Searching Authority Japanese Patent Office | Signature of Authorized Officer | | | | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search July 27, 1992 (27. 07. 92) | Date of Mailing of this International Search Report August 25, 1992 (25. 08. 92) | | | | | | | | | | |
| International Searching Authority Japanese Patent Office | Signature of Authorized Officer | | | | | | | | | | |

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP92/00559

| | | |
|--|---|-------------|
| I. 発明の属する分野の分類 | | |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl.⁸ C07D263/14, A01N43/76 | | |
| II. 国際調査を行った分野 | | |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料 | | |
| 分 類 体 系 | 分 類 記 号 | |
| IPC | C07D263/08-263/14, A01N43/76 | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの | | |
| III. 関連する技術に関する文献 | | |
| 引用文献の ※ カテゴリー | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 |
| X | JP, A, 3-232867 (八洲化学工業株式会社), 16. 10月. 1991 (16. 10. 91), &EP, A, 432,661 | 1-5 |
| A | JP, A, 2-85268 (八洲化学工業株式会社), 26. 3月. 1990 (26. 03. 90), &EP, A, 345,775&US, A, 4,977,171 | 1-5 |
| ※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献 | | |
| IV. 認 証 | | |
| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 | |
| 27. 07. 92 | 25.08.92 | |
| 国際調査機関 | 権限のある職員 | 4 C 7 6 2 4 |
| 日本国特許庁 (ISA/JP) | 特許庁審査官 | 種 村 慈 樹 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.